



⑤2

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1 805 693

Aktenzeichen: P 18 05 693.4

Anmeldetag: 28. Oktober 1968

Offenlegungstag: 26. Februar 1970

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 3. November 1967

③3

Land: V. St. v. Amerika

③1

Aktenzeichen: 680335

⑤4

Bezeichnung: Thixotrope Überzugsmassen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Armour Industrial Chemical Company, Chicago, Ill. (V. St. A.)

Vertreter: Bahr, Dipl.-Ing. Hermann; Betzler, Dipl.-Phys. Eduard;
Herrmann-Trentepohl, Dipl.-Ing. Werner; Patentanwälte,
4690 Herne und 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Marsh, Frederick Stanley, Marblehead, Mass.;
Kinney, Layton Frederick, Villa Park;
Betty jun., Roy Joseph, Chicago, Ill. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

ARMOUR INDUSTRIAL CHEMICAL COMPANY

401 North Wabash Avenue, Chicago, Ill.-60611, USA

Thixotrope Überzugsmassen

Es ist seit langem bekannt, daß starke thixotrope Überzugsmassen, insbesondere Lacke, Anstrichfarben, Anstrichlacke oder synthetische Überzüge, sehr geeignet sind. Die Thixotropie ist eine Erscheinung, deren Wirkungsmechanismus noch nicht in befriedigender Weise erklärt werden kann. Sie hat zur Folge, daß bestimmte Massen weniger viskos werden, wenn sie hohen Scherkräften ausgesetzt werden, worauf sie beim Stehenlassen in ihren normalen Zustand wieder zurückkehren. Derartige Eigenschaften sind bei Überzugsmassen erwünscht, die beim Aufpinseln oder Aufsprühen gleichmäßig fließen sollen, jedoch dann schnell eine höhere Viskosität besitzen sollen. Diese erwünschten Eigenschaften erleichtern das Aufpinseln, vermeiden ein Einsacken und beseitigen ein Absitzen und Ausfließen des Pigmentes, wobei die Masse gegen Verschütten gesichert ist und nur ein geringes Eindringen in poröse Materialien, auf welche ein Überzug aufgebracht wird, erfolgt.

Die bisher bekannten Methoden zur Erzielung einer Verdickung von Anstrichfarben sehen die Verwendung von Seifen, eingedickten Ölen und sehr feiner oder chemisch modifizierter Pigmente vor. Diese Methoden ermöglichen jedoch nicht den Thixotropiegrad, welcher die gewünschte Leichtigkeit der Auf-

bringung zur Folge hat. Eine andere allgemein angewendete Methode zur Eindickung einer Anstrichfarbe besteht in dem Zusatz eines mit einem Amin angesetzten Bentonitons als Eindickungsmittel.

Eine verbesserte Methode zur Herstellung von thixotropen Massen unter Verwendung von Mineralteilchen wird in der US-Patentschrift 2 975 071 beschrieben. Dabei werden Isocyanate in Anstrichmassen, welche kieselsäurehaltige Mineralien enthalten, zugesetzt, wobei die Mineralteilchen zu filmbildenden, esterenthaltenden Materialien vernetzt werden.

Die Erfindung betrifft thixotrope Überzugsmassen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Durch diese Überzugsmassen werden viele der den bisher bekannten Materialien anhaftenden Nachteile beseitigt. Durch die Erfindung werden thixotrope Lacke, Anstrichfarben, Anstrichlacke sowie ähnliche Überzugsmassen geschaffen, die unter Verwendung einer pneumatischen Vorrichtung aufgesprüht werden können und nur in minimaler Weise oder überhaupt nicht ablaufen, wenn sie auf vertikale Oberflächen aufgebracht werden. Die Überzugsmassen sind dann besonders zufriedenstellend, wenn sie mittels eines Pinsels aufgebracht werden, da sie sich in ausgezeichneter Weise aufpinseln lassen.

Die erfindungsgemäßen thixotropen Überzugsmassen bestehen zu einem größeren Teil aus einem aus einem Lack oder aus einer Anstrichfarbe bestehenden Grundüberzug und einer kleinen Menge Harnstoff, welcher durch die in situ-Reaktion eines aliphatischenamins mit einem Isocyanat hergestellt worden ist. Die Struktur mit einer Aminendgruppe wird bevorzugt.

Aliphatische Monoamine sind bevorzugte Aminreaktanten, insbesondere Amine, welche eine aliphatische Gruppe mit ungefähr 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, die mit einem Aminostickstoff verknüpft ist. Derartige aliphatische Gruppen können verzweigte oder geradkettige Kohlenwasserstoffe, und

zwar gesättigt oder nicht gesättigt, sein. Primäre, aus N-n-Alkyl-, N-n-Alkenyl- oder N-sec.-Alkylaminen bestehende Monoamine mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen werden bevorzugt. Mischungen aus Aminen können ebenfalls eingesetzt werden.

N-sec.-Alkylamine sind besonders geeignet, und zwar wegen ihrer niedrigen Schmelzpunkte, wodurch langkettige primäre Amine erhalten werden, die bei Zimmertemperatur sowie unter den Bedingungen im Freien fluid sind. Derartige Amine können aus Olefinen nach der in der US-Patentschrift 3 338 967 beschriebenen Methode hergestellt werden. Eine bevorzugte Unterklasse sind die N-sec.-Alkylamine mit ungefähr 7 bis 18 Kohlenstoffatomen. Die aliphatische Gruppe kann eine cyclische Gruppe oder eine Arylalkylgruppe sein; beispielsweise kann es sich um 9(10)-Phenylstearylamin, das sich von Ölsäure ableitet, handeln.

Erfindungsgemäß geeignete Isocyanate sind derartige Isocyanate, die mit einem Amin unter Bildung eines Harnstoffs reagieren. Geeignete Isocyanate bestehen aus aromatischen oder aliphatischen Mono- und Polyisocyanaten. Langkettige aliphatische Polyisocyanate, deren aliphatische Gruppe ungefähr 6 bis 22 Kohlenstoffatome enthält, werden bevorzugt. Vorzugsweise werden bifunktionelle Isocyanate oder deren Prepolymere eingesetzt, beispielsweise aromatische Diisocyanate, wie beispielsweise Toluoldiisocyanat, oder aliphatische Diisocyanate, wie beispielsweise Hexamethylendiisocyanat, sowie die langkettigen aliphatischen Diisocyanate, die sich beispielsweise von Aminostearylamin und Aminomethylstearylamin ableiten. Toluoldiisocyanat wird zur Formulierung der erfindungsgemäßen Massen besonders bevorzugt. Im Handel erhältliche Toluoldiisocyanate, welche Mischungen aus Toly1-2,4-diisocyanat und Toly1-2,6-diisocyanat darstellen, liefern besonders befriedigende Ergebnisse. Im allgemeinen liegt das Toly1-2,4-Isomere in einem erheblichen Überschuß vor.

Erfindungsgemäß geeignete Massen können dadurch formuliert werden, daß in situ ungefähr 0,05 bis 10 Gew.-% Harnstoff, bezogen auf die gesamte Masse, gebildet werden. Bevorzugte Massen enthalten ungefähr 0,1 bis 5 Gew.-% Harnstoff. Die optimale Harnstoffkonzentration schwankt je nach dem Typ des verwendeten Lösungsmittels sowie je nach den gewünschten Eindickungseigenschaften. Es können thixotrope Konzentrate hergestellt werden, die bis zu 20 % oder mehr Harnstoff in einem Lack- oder Anstrichfarbenlösungsmittel enthalten. Derartige Konzentrate können Lacken und Anstrichfarben unter Bildung thixotroper Überzugsmassen zugesetzt werden. Es wurde gefunden, daß primäre arylaliphatische Amine, wie beispielsweise 9(10)-Phenylstearylamin, besonders geeignet zur Bildung von Konzentraten sind, und zwar insbesondere dann, wenn das Phenylstearylamin in Kombination mit einem N-sec.-alkyl-primären Amin, wie beispielsweise N-sec.-alkyl(C₁₁₋₁₄)-primären Amin, eingesetzt wird.

Bekannte Grundüberzüge können erfindungsgemäß thixotrop gemacht werden. Unter dem Begriff "Überzugsmassen" sollen Lacke, Anstrichfarben (einschließlich Emaille, Halbglanz- und Mattfarben) sowie Anstrichlacke verstanden werden. Diese Massen können aus natürlichen oder synthetischen Quellen formuliert werden. Die Überzugsmassen können nicht-reaktive Füllstoffe, Pigmente, Schutzmittel oder dergleichen enthalten.

Die Grundüberzüge können natürlich Lackkomponenten, wie beispielsweise Leinsamenöl, Tungöl, Sojabohnenöl, Fischöl, Oktizikaöl, Sonnenblumenöl, Olivenöl, Nierenbaumöl oder dergleichen, sowie nichttrocknende Öle, beispielsweise Rizinusöl oder dergleichen, natürliche Harze, wie beispielsweise Kolophonium, Schellack, Kopal oder dergleichen, sowie synthetische Harzlackkomponenten, wie beispielsweise synthetische Harze, z.B. Alkyd-, Vinyl- und Acrylharze, Urethanöle oder dergleichen, enthalten. Daraus ist zu ersehen, daß unter die Definition der Begriffe "Lacke" und "Anstrichfarben", wie sie

erfindungsgemäß verwendet werden, natürliche und synthetische Überzüge fallen, und zwar alle im Handel erhältlichen klaren und pigmentierten Überzüge.

Die Lösungsmittelkomponente des Grundüberzugs macht im allgemeinen einen erheblichen Anteil der Masse aus. Geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, und zwar gesättigte oder nicht gesättigte aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, sowie Alkohole, Ketone, Ester, Äther oder dergleichen. In Frage kommen Lackbenzine, Terpentin, Xylol, Toluol, Benzol, Äthylacetat, Butylacetat, Amylacetat, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Furfurylalkohol oder dergleichen.

Die erfindungsgemäßen Massen lassen sich in einfacher Weise nach einem Verfahren herstellen, welches darin besteht, daß ein aliphatisches Amin und ein Isocyanat einem aus einem Lack oder aus einer Anstrichfarbe bestehenden Grundüberzug unter Bildung von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse, an Harnstoff in situ zugesetzt werden, worauf so lange vermischt wird, bis die in situ-Bildung von Harnstoff erfolgt. Ein bevorzugtes Verfahren besteht in der Formulierung von 0,1 bis 5 Gew.-% Harnstoff in situ. Zur Bildung der Harnstoffe ist es zweckmäßig, das Amin und das Isocyanat in Mengen zu verwenden, die zwischen einem Unterschuß zu der stöchiometrischen Menge und einem etwa 40%igen Überschuß an Amin schwanken. Vorzugsweise wird das Amin in einem Molverhältnis von Amin zu Isocyanat von ungefähr 1:1 bis 2,8:1 zugesetzt. Es hat sich als besonders günstig erwiesen, das Molverhältnis Amin:Isocyanat zwischen 2:1 und 2,8:1 zu halten. Ferner ist es vorzuziehen, das Amin dem Lösungsmittel eines Grundüberzugs zuerst zuzusetzen und dann das Isocyanat unter Rühren zuzugeben.

Der Harnstoff kann in situ in der gesamten Grundüberzugsmasse gebildet werden oder in einer flüssigen Komponente des Grundüberzugs während der Formulierung der Grundüberzugsmasse erzeugt werden. Wie vorstehend beschrieben, können die Konzentrate,

welche den Harnstoff enthalten, in situ mit einem Teil des Lösungsmittels gebildet und anschließend der Überzugsmasse zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäß erzielte thixotrope Eindickung ist auf die Umsetzung des Diisocyanats mit dem Amin zurückzuführen. 0,7 % Toluoldiisocyanat werden einem Alkydgrundieranstrich der im Beispiel 7 beschriebenen Formulierung zugesetzt. Dabei wird keine Thixotropie erzielt. Werden 1,3 % N-sec.-alkyl- (C_{11-14})-primäres Amin zugesetzt, dann zeigt die Anstrichfarbe eine Eindickung, die aus der Tabelle XII zu ersehen ist.

Die erfindungsgemäßen Massen können chargenweise durch einfaches Vermischen in Tanks formuliert und bis zur Verwendung gegebenenfalls gelagert werden. Derartige Massen sind innerhalb breiter Temperaturbereiche sowie während langer Zeitspannen stabil.

Die erfindungsgemäßen thixotropen Überzugsmassen können für eine Verwendung in wäßrigen Systemen unter Verwendung üblicher Emulgiermittel sowie unter Einhaltung bekannter Emulgiermethoden emulgiert werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Lackbenzin wird durch die in situ-Reaktion von N-sec.-alkyl-primären Amine mit Toluoldiisocyanat eingedickt. Das Lackbenzin wird in einen Becher gegeben, worauf ein Amin direkt dem Lackbenzin nach einem Rühren in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß die in den Tabellen I und II angegebenen Konzentrationen erhalten werden. Anschließend wird Toluoldiisocyanat zur Einstellung der in den Tabellen angegebenen

Konzentration zugesetzt, wobei ein Molverhältnis von 2 Mol Amin zu 1 Mol Toluoldiisocyanat eingehalten wird. Das Rühren wird so lange fortgeführt, bis eine maximale Eindickung erhalten worden ist. Dies dauert gewöhnlich einige Sekunden, jedoch in keinem Falle länger als 5 Minuten. Das Aussehen der Produkte ist in der Tabelle I angegeben. Das Aussehen der Produkte verändert sich auch nicht nach einem Stehen während einer Zeitspanne von einem Monat in ruhendem Zustand. Die Viskositäten werden mittels eines Brookfield Viscosimeters bei 24°C (75°F) bestimmt. Die Umdrehungen pro Minute sind in den Tabellen I und II angegeben, und zwar nach einem Stehen unter statischen Bedingungen während einer Zeitspanne von 1 Stunde, 1 Woche, 2 Wochen und 1 Monat. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I und II zusammengefaßt.

Beispiel 2

Die im Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt, wobei Xylol verwendet wird und ein Molverhältnis Amin:Toluoldiisocyanat von 2:1 eingehalten wird. Die Viskosität wird in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen III und IV zusammengefaßt.

Tabelle I

Brookfield Viskosität in Centipoise

Additiv* Amin	Konzentration %	Aussehen**	Zu Beginn					1 Woche				
			Upm:	4	10	20	25	15	7,0	7,0	10	20
Vergleich (kein Additiv)	-	F	20	10	6,5	7	25	15	7,0	7,0	10	20
N-sec.-alkyl- (C ₇₋₉)-primäres Amin	0,1 0,3 0,5 1,0 2,0 5,0	VF VF SVF SVF VF SFG	150 250 120 110 700 Festes G e l	100 150 100 70 390 Festes G e l	55 80 85 36 180	34 52 55 23 104	150 200 120 100 600 Festes G e l	100 130 100 65 330 Festes G e l	50 72,5 90 30 165	32 48 60 20 96		
N-sec.-alkyl- (C ₁₁₋₁₄)-pri- märes Amin	0,1 0,3 0,5 1,0 2,0 5,0	F F SVF SVF TVG FSG	20 30 50 20 4500 Festes G e l	15 15 25 20 2200 Festes G e l	5 5 15 15 1250	5 6 11 7 840	20 35 50 30 9400 Festes G e l	20 10 30 20 4800 Festes G e l	6 5 15 10 2460 Festes G e l	6 8 12 9 1440		

* Amin + Toluoldiisocyanat (65 % Toly1-2,4- und 35 % Toly1-2,6-)

** Schlüssel:

VF = Viskoses Fluid
SVF = Leicht viskoses Fluid
SFG = Weiches festes GelF = Fluid
TVG = Dickes viskoses Gel
FSG = Festes hartes Gel

1805693

009809/1464

Tabelle II

Brookfield Viskosität in Centipoise

Additiv* Amin	Konzentration %	Upm:	2 Wochen					1 Monat				
			2	4	10	20	2	4	10	20	2	4
Vergleich (kein Additiv)	-	20										
N-sec.-alkyl- (C ₇₋₉)primäres Amin	0,1	130		90	45	28	150	95	50	30		
	0,3	180		120	65	42	175	130	75	50		
	0,5	115		100	85	60	120	100	90	65		
	1,0	95		60	30	15	100	70	35	20		
	2,0	720		390	180	105	760	380	190	100		
	5,0			Pestes Gel				Pestes Gel				
N-sec.-alkyl- (C ₁₁₋₁₄)-pri- märes Amin	0,1	20		15	7	5	20	15	8	4		
	0,3	30		15	8	5	30	15	9	4		
	0,5	50		35	15	10	50	30	15	7		
	1,0	30		20	15	10	35	20	15	10		
	2,0	7100		3850	1950	1180	9200	4200	1980	1100		
	5,0			Pestes Gel				Pestes Gel				

* Amin + Toluoldiisocyanat

Tabelle III

Brookfield Viskosität in Centipoise

Additiv* Amin	Konzentration, %	Aussehen**	1 Woche						
			Upm: Zu Beginn						
		2	4	10	20	2	4	10	20
Vergleich (kein Additiv)	-	F	20	10	6,5	5	20	15	7
N-sec.-alkyl- (C ₇ -9)-primäres Amin	0,1 0,3 0,5 1,0 2,0 5,0	F VF VVF HVF FSG FSG	30 1200 3100 1800 Festes Gel Festes Gel	15 1100 2400 1500 950	7 480 1040 680	25 1300 4900 1100	20 1150 3500 900 Festes Gel Festes Gel	10 725 1150 550	9 450 760 400
N-sec.-alkyl- (C ₁₁ -14)-primäres Amin	0,1 0,3 0,5 1,0 2,0 5,0	F F F TVG SFG SFG	40 80 40 6600 Festes Gel Festes Gel	25 58 25 3850 2000	10 20 10 1280	20 100 50 6400	20 80 30 3800 Festes Gel Festes Gel	10 40 12,5 2100	10 25 10,5 1340

* Amin + Toluoldiisocyanat

** Schlüssel:

F = Fluid
VF = Viskoses Fluid
VVF = Sehr viskoses Fluid
HVF = Schwer viskoses Fluid

FSG = Hartes festes Gel
TVG = Dickes viskoses Gel
SFG = Weiches festes Gel

Tabelle IV

Brookfield Viskosität in Centipoise

Additiv* Amin	Konzentration, %	2 Wochen					1 Monat			
		Upm: 2	4	10	20	20	2	4	10	20
Vergleich (kein Additiv)	-	20	10	7,2	5	20	15	8	4	
N-sec.-alkyl- (C ₇₋₉)-primä- res Amin	0,1	20	12,5	10	7	25	13	10	5	
	0,3	1000	800	500	320	1120	980	670	360	
	0,5	4950	3200	1100	680	4890	3600	1150	690	
	1,0	1000	700	400	260	1150	850	410	270	
	2,0	Festes Gel	Festes Gel			Festes Gel	Festes Gel			
	5,0	Festes Gel	Festes Gel			Festes Gel	Festes Gel			
N-sec.-alkyl- (C ₁₁₋₁₄)-pri- märes Amin	0,1	35	20	10	10	35	25	15	10	
	0,3	100	75	45	20	100	80	50	25	
	0,5	50	35	15	10	60	40	20	10	
	1,0	5900	3450	1850	1180	6600	3920	1980	1400	
	2,0	Festes Gel	Festes Gel			Festes Gel	Festes Gel			
	5,0	Festes Gel	Festes Gel			Festes Gel	Festes Gel			

* Amin + Toluoldiisocyanat

Beispiel 3

Eingedickte Lackbenzinmassen werden nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode unter Verwendung von Toluoldiisocyanat und den in den Tabellen V und VI angegebenen Aminen formuliert. Kerosin und Wasser werden den eingedickten Produkten in Mengen von 10 Gew.-%, bezogen auf die eingedickten Produkte, zugesetzt. Das Aussehen geht aus der Tabelle V hervor. Die Viskosität wird mittels eines Brookfield Viscosimeters bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VI bei den dort angegebenen Temperaturen und den Umdrehungen pro Minute zusammengefaßt.

Beispiel 4

Eingedickte Xylolmassen werden formuliert und nach der im Beispiel 3 beschriebenen Methode getestet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen VII und VIII zusammengefaßt.

Beispiel 5

Lackbenzin wird durch die in situ-Reaktion von 9(10)-Phenylstearylamin mit Toluoldiisocyanat eingedickt. Die im Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wird eingehalten, wobei 2 Mol des Amins pro Mol Toluoldiisocyanat eingesetzt wird. Dabei wird thixotropes klares Gel erhalten. Die Viskosität wird bei Zimmertemperatur gemessen, und zwar 5 Minuten nachdem die Eindickung erzielt worden war. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IX zusammengefaßt.

Tabelle V

Lackbenzin

Additiv*

Amin	Konzentra- tion %	Verdünnung mit 10 % Öl	Verdünnung mit 10 % Wasser
N-sec.-Alkyl- (C ₇₋₉)-amin ¹	0,5	Flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	2,0	Flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	10,0	Festes Gel	Festes Gel
N-sec.-Alkyl- (C ₉₋₁₀)-amin ¹	0,5	Flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	2,0	Viskoses wei- ches Gel	Flüssiges weiches Gel
	10,0	Hartes Gel	Hartes Gel
N-sec.-Alkyl- (C ₁₁₋₁₄)-amin ¹	0,5	Bleibt flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	2,0	Flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	10,0	Festes Gel	Festes Gel, H ₂ O-Suspen- sion
N-sec.-Alkyl- (C ₁₅₋₂₀)-amin ¹	0,5	Flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	2,0	Flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	10,0	Hart	Hart, H ₂ O-Suspension
N-sec.-Alkyl- (C ₇₋₉)-amin ²	0,5	Flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	2,0	Weiches Gel	Weiches Gel, H ₂ O-Sus- pension
	10,0	Festes Gel	Hartes Gel, H ₂ O-Sus- pension
N-sec.-Alkyl- (C ₉₋₁₀)-amin ²	0,5	Weiches Gel	Weiches Gel, 2 Schichten
	2,0	Weiches Gel	Weiches Gel, 2 Schichten
	10,0	Hartes Gel	Hartes Gel, H ₂ O-Suspen- sion
N-sec.-Alkyl- (C ₁₁₋₁₄)-amin ²	0,5	Flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	2,0	Flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	10,0	Festes Gel	Hartes Gel, H ₂ O-Suspen- sion
N-sec.-Alkyl- (C ₁₅₋₂₀)-amin ²	0,5	Flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	2,0	Flüssig	Flüssig, 2 Schichten
	10,0	Hartes Gel	Hartes Gel, H ₂ O-Suspen- sion

* Amin + Toluoldiisocyanat

¹ Molverhältnis des vorstehend angegebenen Amins:Diiso-
cyanat = 2:1

² Molverhältnis des vorstehend angegebenen Amins:Diiso-
cyanata = 2,4:1

Tabelle VI

Brookfield Viskosität in Centipoise

Lackbenzin

Additiv* Amin	Konzen- tration %	Ver- hält- nis	Upm: 2	-18°C			24°C			100°C				
				4	10	20	2	4	10	20	2	4	10	20
N-sec.-alkyl- (C ₇₋₉)-primä- res Amin	0,5	2:1	490	315	167	110	930	470	204	128	130	75	35	21
	2,0	2:1	1760	1880	1788	1774	165	85	48	33	80	45	24	13
	2,0	2,4:1	16100	9850	4870	2860	17700	12750	6630	3830	660	310	133	75
N-sec.-alkyl- (C ₉₋₁₀)-pri- märes Amin	0,5	2,4:1	1920	1120	540	324	1390	745	342	198	10	10	6	6
	2,0	2,4:1	2040	1620	1168	934	750	498	237	155	120	85	45	30
	2,0	2:1	13300	9350	5790	3870	4020	2020	988	586	350	175	78	49
N-sec.-alkyl- (C ₁₁₋₁₄)-pri- märes Amin	0,5	2:1	4920	3180	1644	982	5760	3330	1616	916	10	5	3	4
	2,0	2:1	14900	9400	5070	3290	12200	7550	3940	2420	100	78	43	28
	0,5	2,4:1	610	370	191	125	390	235	123	83	5	5	3	3
N-sec.-alkyl- (C ₁₅₋₂₀)-pri- märes Amin	0,5	2:1	450	250	126	79	15	15	14	14	5	2,5	2	3
	2,0	2:1	6360	3820	2032	1132	890	570	303	188	280	220	122	74
	0,5	2,4:1	160	105	58	38	10	15	13	11	10	2,5	2,5	3
	2,0	2,4:1	4860	3320	1768	1058	1240	785	401	244	490	365	192	118

* Amin + Toluoldiisocyanat

Tabelle VII

Xylol

Additiv*

Amin	Konzentration %	Verdünnung mit 10 % Öl	Verdünnung mit 10 % Wasser
N-sec.-Alkyl- (C ₇₋₉)-amin ¹	0,5 2,0 10,0	Weiches Gel Festes Gel Festes Gel	Weiches Gel Festes Gel, H ₂ O-Suspension Festes Gel, H ₂ O-Suspension
N-sec.-Alkyl- (C ₉₋₁₀)-amin ¹	0,5 2,0 10,0	Weiches Gel Weiches Gel Hartes Gel	Weiches Gel, 2 Schichten Weiches Gel, 2 Schichten Hartes Gel, H ₂ O-Suspension
N-sec.-Alkyl- (C ₁₁₋₁₄)-amin ¹	0,5 2,0 10,0	Flüssig Weiches Gel Festes Gel	Flüssig, 2 Schichten Weiches Gel, H ₂ O-Suspension Festes Gel, H ₂ O-Suspension
N-sec.-Alkyl- (C ₁₅₋₂₀)-amin ¹	0,5 2,0 10,0	Flüssig Weiches Gel Hartes Gel	Flüssig, 2 Schichten Weiches Gel, 2 Schichten Hartes Gel, H ₂ O-Suspension
N-sec.-Alkyl- (C ₇₋₉)-amin ²	0,5 2,0 10,0	Weiches Gel Weiches Gel Hartes Gel	Weiches Gel, H ₂ O-Suspension Weiches Gel, H ₂ O-Suspension Hartes Gel, H ₂ O-Suspension
N-sec.-Alkyl- (C ₉₋₁₀)-amin ²	0,5 2,0 10,0	Weiches Gel Weiches Gel Weiches Gel	Weiches Gel, 2 Schichten Weiches Gel, 2 Schichten Hartes Gel, H ₂ O-Suspension
N-sec.-Alkyl- (C ₁₁₋₁₄)-amin ²	0,5 2,0 10,0	Flüssig Flüssig Festes Gel	Flüssig, 2 Schichten Flüssig, 2 Schichten Festes Gel, H ₂ O-Suspension
N-sec.-Alkyl- (C ₁₅₋₂₀)-amin ²	0,5 2,0 10,0	Flüssig Dickes Gel Hartes Gel	Flüssig, 2 Schichten Dickes Gel, H ₂ O-Suspension Hartes Gel, H ₂ O-Suspension

* Amin + Toluoldiisocyanat

¹ Molverhältnis des vorstehend angegebenen Amins:Diisocyanat = 2:1

² Molverhältnis des vorstehend angegebenen Amins:Diisocyanat = 2,4:1

Tabelle VIII
Brookfield Viskosität in Centipoise

Xylol

Additiv* Amin	Konzentra- tion, %	Aus- sehen	Upm: 2	-18°C					24°C					100°C				
				4	10	20	2	4	10	20	2	4	10	20	2	4	10	20
N-sec.-alkyl- (C ₇₋₉)-primä- res Amin	0,5	2:1	8100	4740	2208	1208	8140	4480	2300	1424	5	1			2		2	
	0,5	2,4:1	7040	4120	2012	1134	6360	3480	1616	872	5	10			4		3	
	2,0	2,4:1	65300	33750	15340	9000	53700	31850	13520	6960	50	38			15		10	
N-sec.-alkyl- (C ₉₋₁₀)-pri- märes Amin	0,5	2:1	6880	4060	1928	1074	4560	2920	1520	884	10	5			2		2	
	2,0	2:1	56700	30450	13460	7230	47300	25350	11840	6430	10	2,5			2		3	
	0,5	2,4:1	7940	4600	2152	1196	6840	4040	1936	1074	5	2			2		1	
	2,0	2,4:1	49600	28100	12540	6840	12500	7900	4255	2610	60	35			18		13	
N-sec.-alkyl- (C ₁₁₋₁₄)-pri- märes Amin	0,5	2:1	270	185	119	93	130	100	53	37	5	5			6		4	
	2,0	2:1	19000	11250	5850	3820	11200	5500	2400	2000	90	65			34		25	
	0,5	2,4:1	1150	705	388	253	510	295	158	91	5	2,5			2		2	
N-sec.-alkyl- (C ₁₅₋₂₀)-pri- märes Amin	0,5	2:1	320	205	98	60	200	125	68	37	5	3			2		2	
	2,0	2:1	12500	6700	3900	2600	9460	5920	3060	1900	50	45			32		24	
	0,5	2,4:1	15	7,5	7	7	1	5	3	5	1	1			3		3	
	2,0	2,4:1	16000	9100	4960	2950	10900	6800	4000	2510	70	65			40		29	

* Amin + Toluoldiisocyanat

Tabelle IX

Brookfield Viskosität in Centipoise

Konzentration, %	Upm:			
	2	4	10	20
2	4460	2520	1152	674
4	11140	5970	2668	1410
10	Festes G e l			

Beispiel 6

Lackbenzin wird unter Verwendung einer Mischung aus 9(10)-Phenylstearylamino und N-sec.-alkyl(C₁₁₋₁₄)-primärem Amin in einem Gewichtsverhältnis von 7 Teilen Phenylstearylamino zu 1 Teil N-sec.-alkyl(C₁₁₋₁₄)-primärem Amin und 2 Teilen Toluoldiisocyanat eingedickt. Es wird die im Beispiel 1 beschriebene Methode zur Herstellung des Gels eingehalten, wobei 20 Gew.-% des Amin-Diisocyanats verwendet werden. Eine vorgelierte Masse wird auf diese Weise formuliert. Es wird ein thixotropes Gel erhalten, das bei Zimmertemperatur 1 Stunde nach der Gelierung die in der Tabelle X angegebenen Viskositäten besitzt.

Tabelle X

Brookfield Viskosität in Centipoise

Konzentration, %	Upm:			
	2	4	10	20
20	21400	14800	8940	6090

Beispiel 7

Ein Alkydgrundanstrich wird formuliert. Das Amin-Diisocyanat-in situ-Reaktionsprodukt wird zur Bildung einer thixotropen Alkydanstrichfarbe verwendet.

Der Grundanstrich wird derart formuliert, daß von Hand die folgenden Bestandteile zur Herstellung des Malanteils vermischt werden:

Titandioxyd (Ti-Pure R-902, Dupont)	600 g
Eingerührter Talk (Nytal 300)	380 g
Ölreiches Alkydharz (Xac-C 129)	388 g
73 % Soja	
10 % Phthalsäureanhydrid	
70 % N.V.	
Bleinaphthenat (24 % Blei)	10 g
Lackbenzin	78 g

Der Malanteil wird gründlich von Hand vermischt und zweimal durch eine Dreiwalzenmühle (Walzenabstand 0,05 mm) geschickt. Der Ablegeteil (let down portion) wird unter Verwendung der folgenden Chemikalien formuliert:

Ölreiches Alkydharz (Xac-C 129)	502 g
Bleinaphthenat (24 % Blei)	10 g
Mangannaphthenat (6 % Mangan)	4 g
Phenylquecksilber(II)oleat	29,6 g

Der "let down"-Anteil wird dem Malanteil zugesetzt und kräftig während einer Zeitspanne von einer halben Stunde unter Verwendung eines propellerartigen Rührers vermischt.

250 g der vorstehend formulierten Anstrichfarbe werden mit 23,9 g eines Lackbenzingels, erhalten durch die in situ-Reaktion von 2 Mol N-sec.-alkyl(C_{11-14})-primärem Amin pro Mol Toluoldiisocyanat, in einer Menge von 2 Gew.-%, bezogen auf die erhaltene Anstrichfarbenformulierung, in Lackbenzin vermischt. Die Mischung wird von Hand vermischt und anschließend durch eine Dreiwalzenmühle (Walzenabstand 0,05 mm) geschickt. Die Brookfield Viskosität des Grundfarbenanstrichs in dem in situ-Gelsystem, dem das Lösungsmittel zugesetzt worden ist, wird bei Zimmertemperatur kurz nach der Formulierung gemessen. Die Viskositäten sind in der Tabelle XI zusammengefaßt.

Tabelle XI

<u>Brookfield Viskosität in Centipoise</u>				
Konzentration, %	Upm:			
	2	4	10	20
2	2600	1700	1100	760

Beispiel VIII

Der im Beispiel VII formulierte Grundanstrich wird mit N-sec.-alkyl(C_{11-14})-primärem Amin in einer solchen Menge vermischt, daß ein 2:1-Verhältnis von Amin zu Diisocyanat (2 Gew.-% der fertigen Anstrichfarbenformulierung) erzielt wird, und durch eine Dreiwalzenmühle (Walzenabstand 0,05 mm) geschickt. Das Lackbensin wird mit dem Toluoldiisocyanat vermischt und der Grundanstrichfarbe, welche das Amin enthält, zugesetzt und gründlich eingemischt. Die Viskosität des fertigen Produkts wird bei Zimmertemperatur in dem in der nachfolgenden Tabelle XII angegebenen Intervallen unter statischen Bedingungen gemessen.

Tabelle XII

Zeitintervalle	Upm:			
	2	4	10	20
1 Tag	9800	10200	5450	3400
2 Tage	12600	7800	4450	2960
1 Woche	13400	8200	5300	3240

Die in diesem Beispiel mit dem Amin-Diisocyanat-in situ-Reaktionsprodukt eingedickte formulierte Alkydanstrichfarbe besitzt ungefähr die gleiche Deckkraft wie die Grundfarbe. Die eingedickte Farbe besitzt gute Fließeigenschaften und erscheint als dicke viskose Anstrichfarbe, welche eine 24-stündige Trocknungszeit erfordert.

Beispiel 9

Eine eingedickte Anstrichfarbe wird unter Anwendung der gleichen Arbeitsweise, wie sie im Beispiel 8 angegeben wird, formuliert, wobei N-sec.-alkyl(C₁₁₋₁₄)-primäres Amin und Toluoldiisocyanat in einem Molverhältnis von 2:1 in einer Menge von 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anstrichfarbenformulierung, verwendet werden. Die Viskositäten werden in der gleichen Weise wie im Beispiel 8 gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle XIII zusammengefaßt.

Tabelle XIII

Zeitintervalle	Upm:			
	2	4	10	20
1 Tag	10400	5850	2940	1820
2 Tage	13975	7600	3685	2280
1 Woche	14600	8000	4100	2510

Die in der vorstehend beschriebenen Weise formulierte Anstrichfarbe besitzt das gleiche Deckvermögen wie die Grundanstrichfarbe und weist gute Fließeigenschaften auf. Der Anstrich ist innerhalb von 24 Stunden trocken.

Beispiel 10

Eine eingedickte Anstrichfarbe wird unter Einhaltung der gleichen Arbeitsweise, wie sie im Beispiel 8 beschrieben wird, hergestellt, wobei N-sec.-alkyl(C₁₁₋₁₄)-primäres Amin und Toluoldiisocyanat in einem Molverhältnis von 2,4:1 in einer Menge von 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anstrichfarbenformulierung, verwendet werden. Die Viskositäten werden in der gleichen Weise wie im Beispiel 8 gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle XIV zusammengefaßt.

Tabelle XIV

Zeitintervalle	Upm:			
	2	4	10	20
1 Tag	3700	2400	1400	950
2 Tage	10000	5800	3250	2140
1 Woche	11000	6600	3700	2440

Beispiel 11

Eine eingedickte Anstrichfarbe wird unter Einhaltung der gleichen Arbeitsweise, wie sie im Beispiel 10 beschrieben wird, formuliert, wobei Oleylamin und Toluoldiisocyanat in einem Molverhältnis von 2:1 in einer Menge von 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Anstrichfarbenformulierung, verwendet werden. Die Viskositäten werden in der gleichen Weise wie im Beispiel 10 gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle XV zusammengefaßt.

Tabelle XV

Zeitintervall	Upm:			
	2	4	10	20
1 Tag	11700	7100	3620	2700

Beispiel 12

Eine Alkydgrundieranstrichfarben-Formulierung wird durch Zugabe der folgenden Bestandteile zu dem Malmaterial zur Herstellung des nachstehend angegebenen Malanteils hergestellt:

Titandioxyd (Ti-Pure R-902; Dupont)	272 kg
Eingerührter Talk (Nytal 300)	172 kg
Ölreiches Alkydharz (Xac-C 129)	440 kg
73 % Soja	
10 % Phthalsäureanhydrid	
70 % N.V.	

Bleinaphthenat (24 % Blei)	9,1 kg
Lackbenzin	35,4 kg
Mangannaphthenat (6 % Mangan)	1,8 kg
Phenylquecksilber(II)-oleat	13,4 kg
N-seq-alkyl(C ₁₁₋₁₄)-primäres Amin	6,5 kg

Die Bestandteile des Malanteils werden vorvermischt und zweimal durch eine Dreiwalzenmühle (Walzenabstand 0,05 mm) geschickt. Der "let down"-Anteil wird durch Zugabe von 2,9 kg (6,5 pounds) Toluoldiisocyanat zu 90,7 kg (200 pounds) Lackbenzin vorvermischt und dem Malanteil zugesetzt. Die gesamte Formulierung wird 30 Minuten lang gerührt. Dabei werden folgende Viskositäten erhalten (vergleiche Tabelle XVI).

Tabelle XVI

Upm:				
2	4	10	20	
10500	6000	2930	1800	

P a t e n t a n s p r ü c h e
=====

1. Thixotrope Überzugsmasse, gekennzeichnet durch eine größere Menge eines Grundüberzugs aus Lack oder einer Anstrichfarbe und einer kleineren Menge Harnstoff, welcher durch die in situ-Reaktion eines aliphatischenamins mit einem Isocyanat erzeugt worden ist.
2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein aus N-n-Alkyl-, N-n-Alkenyl- oder N-sec.-Alkylamin bestehendes Monoamin mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.
3. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein N-sec.-Alkylamin mit ungefähr 7 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.
4. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanat ein aromatisches Diisocyanat ist.
5. Masse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Diisocyanat Toluoldiisocyanat ist.
6. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Harnstoff in einer Menge von ungefähr 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse, vorliegt.
7. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Harnstoff in einer Menge von ungefähr 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, vorliegt.
8. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein aus N-n-Alkyl-, N-n-Alkenyl- oder N-sec.-Alkylamin bestehendes Monoamin mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, das Isocyanat aus Toluoldiisocyanat besteht und die Masse ungefähr 0,05 bis 10 Gew.-% Harnstoff, bezogen auf die gesamte Masse, enthält.

9. Masse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundüberzug aus einem Alkydharz besteht.
10. Masse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundüberzug ein aus Lackbenzin oder Xylol bestehendes Lösungsmittel enthält.
11. Verfahren zur Herstellung einer thixotropen Überzugsmasse, dadurch gekennzeichnet, daß ein aliphatisches Amin und ein Isocyanat einem aus Lack oder einer Anstrichfarbe bestehenden Grundüberzug zur Bildung von ungefähr 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Überzugsmasse, Harnstoff in situ zugesetzt wird, wobei das Amin in einem Molverhältnis von Amin:Isocyanat von weniger als der stöchiometrisch erforderlichen Menge bis 2,8:1 zugesetzt wird und so lange gemischt wird, bis die in situ-Bildung von Harnstoff erfolgt ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin zuerst und anschließend das Isocyanat zugesetzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Amin ein aus N-n-Alkyl-, N-n-Alkenyl oder N-sec.-Alkylamin bestehendes Monoamin mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und als Isocyanat Toluoldiisocyanat verwendet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Harnstoff in einer Menge von ungefähr 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse, gebildet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundüberzug aus einem Alkydharz besteht.
16. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug ein aus Lackbenzin oder Xylol bestehendes Lösungsmittel enthält.
17. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin dem Malanteil zugesetzt wird, während das Isocyanat dem "let down"-Anteil zugegeben wird.

17. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin dem Malanteil zugesetzt wird, während das Isocyanat dem "let down"-Anteil zugegeben wird.

No title available.

Patent Number: ☐ US3547848
Publication date: 1970-12-15
Inventor(s): MARSH FREDERICK S; KINNEY LAYTON F; BETTY ROY J JR
Applicant(s):: ARMOUR IND CHEM CO
Requested Patent: ☐ DE1805693
Application Number: USD3547848 19671103
Priority Number(s): US19670680335 19671103
IPC Classification: C09D3/64 ; C09D5/04
EC Classification: C09D5/04
Equivalents: ☐ FR1591172, ☐ GB1214556

Abstract

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2